

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 86111045.0

⑤① Int. Cl.⁴: **C 09 K 21/12**
C 08 G 18/38, C 08 G 18/50

⑱ Anmeldetag: 09.08.86

③① Priorität: 24.08.85 DE 3530358

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.04.87 Patentblatt 87/15

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB LI NL SE

⑦① Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: von Bonin, Wulf, Dr.
Mendelsohnstrasse 30
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑤④ Füllstoffhaltige Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente.

⑤⑦ Bei Temperaturen über 100°C Wasser abspaltende Füllstoffe enthaltende, massive oder poröse Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente sind erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit phosphorhaltigen Hydroxylverbindungen, insbesondere mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden phosphorhaltigen Kondensationsprodukten, erhältlich durch Kondensation von gegebenenfalls OH-Gruppen enthaltenden primären oder sekundären aliphatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Mono- und/oder Polyaminen, Carbonylverbindungen und Dialkylphosphiten, gegebenenfalls unter anschließendem Oxalkylieren, und gegebenenfalls Cyanursäure und/oder Cyanursäurederivaten, in Gegenwart von oberhalb 100°C wasserabspaltenden Füllstoffen, die mittlere Korngrößen über 5 µm besitzen, und/oder BET-Oberflächen von weniger als 5 m²/g aufweisen und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

EP 0 217 080 A1

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung GM/cm/c

0

Füllstoffhaltige Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente

5

Es ist bekannt, z.B. aus der DE-OS 3 302 416, Intumeszenzwerkstoffe für den vorbeugenden Brandschutz zu erhalten, indem man Isocyanate mit phosphorhaltigen, Hydroxylgruppen tragenden Kondensationsprodukten gegebenenfalls in Gegenwart von Cyanursäureabkömmlingen und nach Bedarf mit Füllstoffen umsetzt.

5 Ein für Brandschutzzwecke wegen der zwischen 150 und 400°C erfolgenden Wasserabspaltung besonders geeigneter Füllstoff ist das Aluminiumoxid-Hydrat bzw. Aluminiumhydroxid, das auch in Formulierungen anders aufgebauter Polymermaterialien Verwendung findet.

Aluminiumhydroxide werden auch in Kautschukmischungen als flammhemmende Füllstoffe eingesetzt.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß Intumeszenzwerkstoffe, erhältlich durch Umsetzung von

Polyisocyanaten mit
5 phosphorhaltigen Hydroxylverbindungen, insbesondere
mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden phos-
phorhaltigen Kondensationsprodukten, erhältlich durch
Kondensation von gegebenenfalls OH-Gruppen enthalten-
den primären oder sekundären aliphatischen, cycloali-
10 phatischen, aromatischen, araliphatischen oder hete-
rocyclischen Mono und/oder Polyaminen, Carbonylver-
bindungen und Dialkylphosphiten, gegebenenfalls an-
schließendem oxalkylieren, und gegebenenfalls
15 Cyanursäure und/oder Cyanursäurederivaten, gegeben-
enfalls
in Gegenwart von Hilfs- und Zusatzstoffen

bei Verwendung von z.B. Aluminiumhydroxid-Füllstoffen als
Zusatzstoff nur dann ihre Intumeszenzeigenschaften bei-
20 behalten, wenn der Füllstoff über 5 μm (D50) liegende
mittlere Korngrößen und eine BET-Oberfläche von weniger
als ca. $5\text{m}^2/\text{g}$ aufweist. Die BET-Methode zur Messung in-
nerer Oberflächen (z.B. nach Brunauer, Emmet oder Teller)
ist bekannt und beruht auf der Adsorption von Inertgasen
25 auf diesen Oberflächen.

Diese Beobachtung bezieht sich auch auf sämtliche anderen
Füllstoffe, insbesondere aber auf die Al-Hydroxide.

30 Das bedeutet, daß nur dann nach dem vorgenannten Verfahren
brauchbar intumeszierende massive oder poröse Al-Hydroxid
gefüllte Materialien für den vorbeugenden Brandschutz er-
halten werden, wenn der an und für sich im Bereich des
Brandschutzes bekannte Füllstoff Aluminiumhydroxid im oben
35 genannten Korngrößenbereich verwendet wird.

- 5 Die Verwendung von Füllstoffen in solchen Intumeszenzma-
 terialien ist immer dann erwünscht, wenn die bei Beflam-
 mung gebildeten Intumeszenzschäume gute Stabilität gegen
 Flammenerosion besitzen und keramisierbar sein sollen. Ei-
 ne besonders gute Keramisierungsneigung wird immer dann
 10 beobachtet, wenn neben Al-Hydroxiden als Füllstoff Glas,
 Alkali- und Erdalkalisilikate, z.B. von Na, K, Ca, Zn oder
 Borate und Phosphate bzw. Polyphosphate wie z.B. Ammonium-
 polyphosphat, Melaminphosphat oder -pyrophosphat, Borax
 oder Zinkborat, bzw. Oxide wie MgO, Al_2O_3 ; Fe_2O_3 , insbe-
 15 sondere $CaCO_3$, Dolomit, in Mengen von 1 - 100 Gew.-%, vor-
 zugsweise 5 -50 % bezogen auf Al-Hydroxid mitverwendet
 werden. Natürlich sind statt des Al-Hydroxids auch andere,
 insbesondere bei Beflammung Wasser abgebende Füllstoffe,
 wie sie in der folgenden Aufzählung beispielhaft genannt
 20 sind, in Betracht zu ziehen:

- $B(OH)_3$
 $CaO.Al_2O_3.10 H_2O$
 Nesquehonit
 25 $MgCO_3.3 H_2O$ Wermlandit
 $Ca_2Mg_{14}(Al, Fe)_4CO_3(CO_3(OH)_4)2.29 H_2O$
 Thaumassit
 $Ca_3Si(OH)_6(SO_4)(CO_3)12. H_2O$
 Artinit
 30 $Mg_2(OH)_2CO_3.3 H_2O$ Ettringit
 $3 CaO.Al_2O_3.3 CaSO_4.32 H_2O$
 Hydromagnesit
 $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4.4 H_2O$
 Hydrocalumit
 35 $Ca_4Al_2(OH)_{14.6} H_2O$
 Hydrotalkit

- 5 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Alumohydrocalcit
 $\text{CaAl}_2(\text{OH})_4 \cdot 8\text{CO}_3 \cdot 2,3 \text{H}_2\text{O}$
Scarbroit
 $\text{Al}_{14}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{36}$
- 10 Hydrogranat
 $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Dawsonit
 $\text{NaAl}(\text{OH})\text{CO}_3$
Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- 15 Wasserhaltige Zeolithe, Vermikulite, Perlite, Glimmer, Alkalisilikate, Borsäure, Borax, modifizierte Graphite, Kie-selsäuren.

20 Aufgrund der guten Zugänglichkeit und der guten Beständig-
keit wird dem Aluminiumhydroxid jedoch der Vorzug gege-
ben.

Für alle diese Füllstoffe gilt der obige Befund der Abhän-
25 gigkeit der Intumeszenzfähigkeit von deren Korngröße.

Das bedeutet, daß die Intumeszenzfähigkeit der Intumes-
zenzwerkstoffe durch die Korngröße der in ihnen enthal-
tenen Füllstoffe bzw. Füllstoffgemische überraschender-
weise steuernd beeinflußt werden kann.

30 Gegenstand der Erfindung sind somit bei Temperaturen über
100°C Wasser abspaltende Füllstoffe enthaltende, massive
oder poröse Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente,
erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit phos-
35 phorhaltigen Hydroxylverbindungen, insbesondere mindestens
zwei Hydroxylgruppen aufweisenden phosphorhaltigen Konden-

5 sationsprodukten, erhältlich durch Kondensation von gegebenenfalls OH-Gruppen enthaltenden primären oder sekundären aliphatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Mono- und/oder Polyaminen, Carbonylverbindungen und Di-
10 alkylphosphiten, gegebenenfalls unter anschließendem Oxalkylieren, und gegebenenfalls Cyanursäure und/oder Cyanursäurederivaten, in Gegenwart von oberhalb 100°C wasserabspaltenden Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen,

15 - dadurch gekennzeichnet, daß als Wasser abspaltende Füllstoffe solche verwendet werden, die mittlere Korngrößen über 5 µm besitzen, vorzugsweise 8 -50 µm, und/oder BET-Oberflächen von weniger als 5 m²/g, vorzugsweise 2 -0,1 m²/g aufweisen.

20

Die erfindungsgemäßen Intumeszenzwerkstoffe enthalten in der Regel zwischen 0,3 und 85 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% der Füllstoffe, vorzugsweise Al-Hydroxid der genannten Korngrößen in Mengen von 0,3 bis 85 Gew.-%.

25

Erfindungsgemäß ist ferner bevorzugt, daß die Intumeszenzmassen neben Al-Hydroxid der genannten Korngrößen weiter Füllstoffe auf Carbonatbasis bei einer Füllstoffgesamtmenge von 0,3 - 85 Gew.-% enthalten.

30

Die Erfindung betrifft speziell Konstruktionselemente für den vorbeugenden Brandschutz, hergestellt unter Mitverwendung der Intumeszenzmassen gemäß Anspruch 1 - 3.

35

Intumeszenzmassen sind bekanntlich Materialien, die bei Einwirkung von Feuer und Hitze aufschäumen und dabei einen

- 5 isolierenden und feuerabweisenden Schaum ausbilden, der die rückwärtigen Bezirke vor der Feuereinwirkung schützt. Solche Intumeszenzmassen sind bekannt (DE-OS 30 41 731, DE-OS 31 09 352).
- 10 Als Konstruktionselemente mit Intumeszenzwirkung für den vorbeugenden Brandschutz werden solche Konstruktionselemente verstanden, deren Brandschutzwirkung darin besteht, daß sie im Brandfalle durch die Erhitzung unter Ausbildung eines feuerabweisenden und isolierenden Schaumes expan-
- 15 dieren, dadurch im Brandfalle oftmals auftretende Verwerfungen, Ritzen und Fugen, Spalte usw. gegen den Durchtritt von Rauch und Flammen, bzw. Flammengasen verschließen und die rückwärtigen, dem Feuer abgewandten Teile gegen den Zugriff des Feuers abschirmen.
- 20 Als solche Konstruktionselemente werden hier beispielsweise bezeichnet: Wandverkleidungen, Behälterabdeckungen, Platten, Wandelemente, Sicherheitsgehäuse, in Fugen eingebaute oder in sie eingelegte oder eingedrückte Profile, Dichtungselemente, Halbzeuge und Formteile für spe-
- 25 zielle geometrisch fallweise verschiedenartige Ausformungen von Sicherungsvorrichtungen, Sandwiches, bzw. einzelne Bestandteile von Verbundwerkstoffen in Plattenform, Pfropfen, Verschlüsselemente, Kabeltrassen.
- 30 Vorzugsweise handelt es sich um Konstruktionselemente aus mehr oder weniger harten, selbsttragenden oder verstärkten Intumeszenzwerkstoffen, die massiven, porösen oder schaumstoffartigen Charakter haben können.
- 35

- 5 Die bisher zur Herstellung solcher Konstruktionselemente
evtl. geeigneten harten Intumeszenzmaterialien haben den
Nachteil der mangelnden Beständigkeit gegen Flammenero-
sion.
- 10 Bei den konventionellen intumeszierenden Werkstoffen han-
delte es sich um Mischungen von mehreren Komponenten, z.B.
um einen zumeist phosphorhaltigen Säurespender, um ein die
Ausbildung des Schaumes bewirkendes, bzw. verbesserendes
Carbonific, zumeist einen Polyalkohol und um ein Treibmit-
15 tel, zumeist ein Ammoniumsalz oder auch sonstige Stick-
stoff enthaltende Verbindungen.

Gemische dieser Komponenten, gegebenenfalls mit weiteren
Hilfsmitteln, wurden als Pulvermischungen granuliert oder
20 mit Bindemitteln versehen, bisher als Intumeszenzmassen
eingesetzt. Auch Alkalisilikate mit bei Beflammung ver-
dampfenden Wasseranteilen wurden für diesen Zweck benutzt,
d.h. als Intumeszenzmassen für den vorbeugenden Brand-
schutz eingesetzt.

25 Abgesehen von gewissen nur unter erheblichen unerwünscht
aufwendigen Vorsichtsmaßnahmen herzustellenden, auch als
Intumeszenzmittel wirkenden Nitroaromaten sind die bekann-
ten Intumeszenzmassen der Praxis bei zufriedenstellender
30 Wirksamkeit teilweise hygroskopisch, teilweise lufttemp-
findlich und wasserempfindlich. Daher sind sie selbst
dann, wenn sie mit relativ wasserbeständigen Bindemitteln
zusammen verarbeitet werden, nicht wasserbeständig und
können nur da zum Einsatz gelangen, wo kein Regen oder
35 fließendes Wasser auftreten kann, oftmals muß sogar ein

5 Schutz gegen Luft- und Luftfeuchtigkeitszutritt vorgenom-
men werden.

Andererseits besteht im Schiffbau, Fahrzeugbau, Hochbau,
Tiefbau und im Bereich der Elektrotechnik ein erheblicher
10 Bedarf an wasserbeständigen Intumeszenzmassen.

Diesem Bedürfnis entsprachen Konstruktionselemente, die
gemäß DE-OS 33 02 416 aus wasserfestem Intumeszenzmaterial
hergestellt werden konnten.

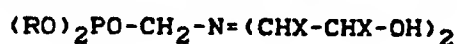
15

Da diese Intumeszenzmaterialien jedoch noch Wünsche im
Hinblick auf die Beständigkeit gegen die bei starken Brän-
den auftretende erhebliche Flammerosion des Intumeszenz-
schaumes offen ließen, war es erforderlich, hier nach ver-
20 besserten Lösungen zu suchen, wie sie durch die vorliegen-
de Erfindung ermöglicht werden.

Die erfindungsgemäßen füllstoffhaltigen Intumeszenzmassen
können so hergestellt werden, daß im Brandfalle ein durch
25 die keramisierbaren Füllstoffe, bzw. Füllstoffgemische ge-
gen das mechanische und oxidative Abtragen des Intumes-
zenzschaumes durch die Flamme (Flammenerosion) stabili-
sierter isolierender und flammenabweisender Intumeszenz-
schaum gebildet wird. Hierzu ist es jedoch erfindungsgemäß
30 erforderlich, die vorzugsweise über 100°C Wasser abgeben-
den Füllstoffe im geeigneten Korngrößenbereich einzuset-
zen, da überraschenderweise ein Unterschreiten der vorge-
nannten Korngrößenbereiche die Ausbildung des Intumes-
zenzschaumes unterbindet.

35

- 5 Erfindungsgemäß kommen zur Herstellung der Intumeszenzmassen als Polyisocyanate solche in Frage, wie sie z.B. in der DE-OS 3 302 416 auf den Seiten 12 - 15 beschrieben werden.
- 10 Erfindungsgemäß bevorzugt sind Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente aus solchen Polyisocyanaten, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden, sowie solche Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente, bei denen als phosphorhaltige Hydroxylverbindungen mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Kondensationsprodukte der Formel
- 15



- 20 in der

R = C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Hydroxylalkyl und
X = H oder Methyl bedeuten,

- 25 verwendet werden.

Es kommen erfindungsgemäß jedoch auch andere phosphorhaltige Hydroxylverbindungen in Betracht, wie etwa vorzugsweise mindestens zwei Hydroxylgruppen enthaltende

30

- Ester von phosphorhaltigen Säuren wie Phosphorsäuren der verschiedenen Kondensationsgrade bis zur Metaphosphorsäure, oder von Phosphonsäuren, Phosphinsäuren, z.B. deren Alkoxylierungsprodukte bzw. Umsetzungsprodukte,
- 35

- 5 - Salze aus Hydroxylgruppen enthaltenden Aminen und den
verschiedenen Phosphorsäuren, bzw.
- Amide der verschiedenen Phosphorsäuren, die Hydroxyl-
gruppen enthalten,
- 10 bzw. deren Mischformen.

Als Cyanursäurederivate werden gegebenenfalls bevorzugt
Melamin und/oder wasserunlösliche Melamin- oder Harnstoff-
15 Formaldehyd-Kondensate verwendet, prinzipiell sind eine
Vielzahl von Cyanursäureabkömmlingen geeignet.

Die verwendeten Intumeszenzwerkstoffe weisen in der Regel
Raumgewichte von 0,05 bis 1,6, vorzugsweise von 0,15 -
20 0,9 g/cm³ auf.

Die erfindungsgemäßen füllstoffhaltigen Intumeszenzmassen,
die neben unter 1 %, vorzugsweise unter 0,5 % Wasser gege-
benenfalls noch Cyanursäureabkömmlinge und weitere Zusatz-
25 stoffe, wie Weichmacher, etwa Phosphorsäureester oder
Methylphosphonsäureester enthalten können, wobei der Zu-
satz von Melamin und/oder Methylphosphorsäuredialkylestern
bevorzugt vorgenommen wird, während der Zusatz der weite-
ren Zusatzstoffe, z.'B. von Polyalkoholen, Farbstoffen,
30 Porenstabilisatoren, Treibmitteln, Füllstoffen usw. in be-
zug auf den Erfindungsgegenstand lediglich ergänzenden
Charakter hat, stellen massive bis schaumstoffartige Pro-
dukte mit regulierbarem Intumeszenzverhalten und guter
Wasserbeständigkeit und guter Beständigkeit gegen Flam-
35 menerosion dar, was als erheblicher technischer Vorteil
zu sehen ist.

- 5 Im folgenden wird die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden wasserabstapfende Füllstoffe enthaltenden Intumeszenzwerkstoffe bzw. damit erhältlicher Konstruktionselemente beispielhaft erläutert:
- 10 Im einfachsten Falle werden sie durch Vermischen und Reaktion von Polyisocyanaten mit den vorgenannten füllstoffhaltigen Kondensationsprodukten gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren auf Basis z.B. von Aminen, Phosphorverbindungen oder metallorganischen Verbindungen,
- 15 wie sie dem Fachmann geläufig sind, in offenen oder geschlossenen Formen hergestellt, die gegebenenfalls Verstärkungselemente eingelegt enthalten können, oder die Umsetzungsprodukte werden nach der Herstellung durch spanabhebende Bearbeitung in die gewünschte Form gebracht.
- 20 Eine Herstellung z.B. als Beschichtungs- oder Verfüllungsmaterial vor Ort zur Erzielung der gewünschten Ausbringungsform in situ ist ebenfalls in Betracht zu ziehen, desgleichen das Aufsprühen des Reaktionsgemisches mit oder ohne Zufuhr von Hilfgas oder Wärme auf verschiedenste
- 25 Träger.

Es können die aus der Polyurethantechnik bekannten Maschinen Verwendung finden.

- 30 Das Mischungsverhältnis zwischen Polyisocyanaten (vorzugsweise Polyisocyanaten, die technisch auf Basis von Anilin-Formaldehydkondensaten und anschließende Phosgenierung hergestellt werden) und den Isocyanat-reaktiven Reaktionspartnern ist zweckmäßigerweise annähernd stöchiometrisch zu wählen; hierbei sollten gegebenenfalls im Re-
- 35

5 aktionsgemisch enthaltene Anteile an Wasser mit berücksichtig-
sichtigt werden. Falls eine weniger gute Wasserbeständig-
keit des Intumeszenzwerkstoffes in Kauf genommen werden
kann, ist es auch möglich, mit weniger als der stöchio-
metrischen Isocyanatmenge zu arbeiten, sie sollte aber
10 zweckmäßigerweise 50 Mol-% der stöchiometrisch nötigen
Isocyanatmenge nicht unterschreiten. Zur Erzielung spe-
zieller Effekte, z.B. zum Zwecke einer gewünschten weite-
ren Reaktionsfähigkeit des Intumeszenzmaterials, höhere
Vernetzungsmöglichkeit oder verbesserter Kombinierbarkeit
15 mit weiteren Bestandteilen der Konstruktionselemente oder
auch um spätere Härtingsreaktionen der Intumeszenzwerk-
stoffe zu ermöglichen, kann auch die stöchiometrisch not-
wendige Isocyanatmenge überschritten werden, wobei im all-
gemeinen 50 Mol-% der stöchiometrisch notwendigen Iso-
20 cyanatmenge nicht überschritten werden, obgleich auch
höhere Isocyanatmengen in speziellen Fällen in Betracht
zu ziehen sind.

Bei der Herstellung der Intumeszenzmassen wird analog der
25 in der DE-OS 3 302 416 beschriebenen Weise verfahren.

Die erfindungsgemäßen Konstruktionselemente können
ausschließlich aus den vorbeschriebenen Intumeszenz-
werkstoffen bestehen, vorzugsweise können sie aber auch
30 Werkstoffkombinationen darstellen und/oder sonstige
Montage- oder Beschichtungshilfs- und Zusatzmittel zu
Zwecken der speziellen Einsatzgebieten angepaßten Verar-
beitbarkeit bzw. Anwendbarkeit, z.B. Verstärkungselemente
oder/und Trägersubstrate enthalten.

35

Bei der Herstellung von solchen Konstruktionselementen

- 5 kann kontinuierlich oder diskontinuierlich gearbeitet werden.

Die Herstellung kann durch Vermischen der Komponenten bzw. bereits vorgemischter Komponentengemische vor Ort geschehen, wobei die Reaktionsmischung maschinell oder per Hand in z.B. zu verschließende Öffnungen bzw. beheizte oder unbeheizte Formen drucklos oder unter Druck eingegossen wird, wo sie dann aufschäumen bzw. aushärten kann. Die Mischung kann bei entsprechender technischer Ausrüstung auf die zu schützenden Substrate und Untergründe aufgesprüht, aufgestrichen oder aufgegossen werden. Es ist auch in Betracht zu ziehen, daß man zunächst Halbzeuge, z.B. Schaumstoffe, Profile oder Beschichtungen herstellt und diese dann in technisch erforderlicher Weise weiterverarbeitet, z.B. durch Schneiden, Verpressen, Stanzen durch Warmverformen bei ca. 110 -250°C. Verschweißen, Beschichten und Verkleben.

Durch Kombination der erfindungsgemäß füllstoffhaltigen Intumeszenzwerkstoffe mit geschäumten oder massiven anorganischen oder organischen Zuschlagstoffen, wie z.B. Polystyrolschaum, Polyurethanschaum, Phenoplasten, Aminoplasten oder Kies oder Blähton, Harnstoff- oder Phenolharzschäumen, Schaumglas, Glasfasern, Holz, Mineralwolle, Bims usw., können als Konstruktionselemente auch Verbunde mit speziellen Intumeszenzeigenschaften erhalten werden. Die Herstellung von mit Fasern oder Drähten bzw. Geweben, Strängen oder Vliesen aus organischen oder anorganischen Materialien verstärkten Konstruktionselementen oder ihre Verwendung als Bestandteile in Mehrschicht- bzw. Sandwich-

5 aufbauten sind ebenfalls in Betracht zu ziehen; ebenso die Kombination mit anderen Intumeszenzmaterialien auf organischer oder anorganischer Basis.

Die erfindungsgemäßen Konstruktionselemente zeichnen sich
10 dadurch aus, daß sie ihre Intumeszenzeigenschaften auch bei Einwirkung von fließendem Wasser nicht verlieren. Im allgemeinen beginnen sie bei Temperaturen oberhalb von 200°C, insbesondere oberhalb 300°C, aufzuschäumen. In der Flamme expandieren sie um ca. 50 bis über 300 Vol-%, je
15 nach Zusammensetzung, Korngrößenauswahl der Füllstoffe, und Art der Erhitzung. Sie sind vorzugsweise halogenfrei formulierbar und können oftmals schwer entflammbar eingestellt werden. Der bei Beflammung entstehende Intumeszenzschäum hat eine gute Beständigkeit gegen Flammenerosion.

20

Die erfindungsgemäßen Konstruktionselemente finden insbesondere dort Verwendung, wo eine Maßnahme des vorbeugenden Brandschutzes durch Beschichtung, Verschalung, Abtrennung, Auskleidung, Ausfüllen oder Abdichten von Hohlräumen bzw.
25 Bauteilen im Bereich des Hochbaus, Tiefbaus, der Elektrotechnik, des Fahrzeug-, Maschinen- oder Anlagenbaus vorgenommen werden soll und mit dem Auftreten von Schweißwasser, Anmachwasser für Mörtel oder Zemente, Kondenswasser, Regenwasser oder Grundwasser zu rechnen ist.

30

Im folgenden soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden: die angegebenen Teile sind Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente, soweit nicht anders vermerkt ist.

35

5 Als Polyisocyanate werden beispielhaft folgende Typen eingesetzt:

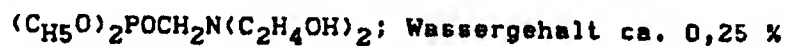
10 Polyisocyanat A: Technisches 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gehalt an Isomeren und ca. 10 % an höherfunktionellen Mehrkernanteilen. Isocyanatgehalt ca. 31 %.

15 Polyisocyanat B: Gleichartiges Isocyanat mit einem etwa doppelten Gehalt an höher kondensierten Anteilen, Isocyanatgehalt ca. 31 %.

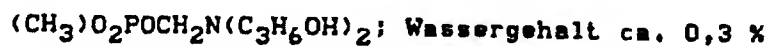
20 Polyisocyanat C: Gleichartiges Isocyanat mit einem nochmals etwa verdoppelten Gehalt an höherkondensierten Anteilen. Isocyanatgehalt ca. 31 %.

Als phosphorhaltige Kondensationsprodukte zur Reaktion mit den Isocyanaten werden technische Produkte mit folgenden idealisierten Strukturen beispielhaft eingesetzt:

25 Kondensationsprodukt K:



30 Kondensationsprodukt L:



35

Beispielhaft werden folgende Füllstoffe verwendet

Aluminiumhydroxydfüllstoffe der im folgenden tabellarisch aufgeführten Korngrößen und sonstigen Eigenschaften
(Apyral® B-Typen der Bayer AG)
Füllstoff F 2 - F 120

Apyral® B	120	90	60	40	25	15	8	2
Al(OH) ₃ (%)	98,7	98,7	98,7	98,7	99,5	99,5	99,5	99,3
SiO ₂ (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fe ₂ O ₃ (%)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02
Na ₂ O gesamt (%)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3
Na ₂ O wasserlöslich (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,03	0,03	0,03	0,05
Freie Feuchte (%)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3
Kornverteilung D ₅₀ (µm)	1,2-1,8	1,5-2,0	1,5-2,0	1,5-2,8	8	11	15	20-25
BET-Oberfläche (m ² /g)	10-12	8-10	4-8	2-4	2,2	1,5	0,8	0,2
Schüttgewicht (g/l)	250	250	250	450	600	650	700	950
Bezeichnung F	120	90	60	40	25	15	8	2

Alle Daten sind Richtwerte, die produktionsbedingten Schwankungen unterliegen

5

CaCO₃ Füllstoff F 215 und F 240; Gipsfüllstoff F 315 und F 340

	F	215	240	315	340
10 Rückstand auf 200 µm-Sieb	0,1 %	1 %	0,1 %	1 %	
oberer Schnitt (µm)	125	200	120	220	
D ₅₀ , mittlerer Teilchen-					
durchmesser (µm)	15	25	13	28	

15 Sonstige Zusätze

Z₁: Weichmacher Methylphosphonsäurediethylester

Z₂: Additionsprodukt aus 1 Mol Ethylendiamin und 3,7 Mol Propylenoxid

20 Z₃: Eisenoxid-Rotpigment (Bayferrox 140 M der Bayer AG)

Z₄: Polyethersilikon-Stabilisator (OS 20, Bayer AG)

Z₅ Wasserfreier Ceolith (Pulver, Baylith®-T, Bayer AG)

Die Herstellung erfolgte, indem das Kondensationsprodukt,
 25 gegebenenfalls im Gemisch mit Füllstoffen und sonstigen
 Zusätzen, bei 15°C unter gutem Rühren mit dem Isocyanat
 vermischt, in eine verschließbare senkrechte Plattenform
 mit 3 cm Dicke, die auf 40°C vorgeheizt war, eingegossen
 und dort zur Abreaktion gebracht wurde. Nach 10 Minuten
 30 wurde darn entformt.

Die hergestellten Intumeszenzwerkstoffe sind im folgenden
 rezepturnäßig in tabellarischer Form aufgeführt:

35

Le A 24 (15)

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Intumeszenzmaterial	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Isocyanat A Gew.-Tle.	--	--	--	--	--	--	--	30	30	--	--	--	5
Isocyanat B "	30	30	30	30	30	30	30	--	--	--	--	35	--
Isocyanat C "	--	--	--	--	--	--	--	--	--	30	30	--	26
Kondensationsprod. K "	25	25	25	25	25	25	25	--	--	--	--	25	25
Kondensationsprod. L "	--	--	--	--	--	--	--	25	25	25	25	--	--
Füllstoff(40 Gew.Tle.)Typ F	2	8	15	25	40	60	90	215	240	315	340	8	2
Zusatz Z ₁ Gew.-Tle.	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10	3
Zusatz Z ₂ "	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3	--
Zusatz Z ₃ "	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,5	0,3
Zusatz Z ₄ "	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,05	0,01
Raumgewicht g/m ³	0,18	0,17	0,19	0,18	0,19	0,19	0,20	0,17	0,17	0,19	0,19	0,18	0,16
Intumeszenz 450°C	2	3	3	3	5	5	5	5	2	5	2	4	3
Intumeszenz Flamme	1	2	3	3	5	5	5	5	1	5	1	3	3

0217080

1 18 1

5

Aus den hergestellten Intumeszenzplatten wurden Quader mit einer Kantenlänge von 1 cm geschnitten und in einen auf 450°C vorgeheizten Umluftschrank gebracht. Nach 30 Min. wurden die Prüflinge dem Ofen entnommen und die Volumenzunahme festgestellt. Die Intumeszenzeigenschaft wurde wie folgt beurteilt:

	<u>Volumenzunahme in %</u>	<u>Intumeszenz 450°C</u>
15	über ca. 200	1
	ca. 100 - 200	2
	ca. 50 - 100	3
	ca. 10 - 50	4
20	unter ca. 10	5

Die Beurteilung der Intumeszenzplatten 1 - 13 sind auf der Tabelle mit vermerkt. Desgleichen die Beurteilung der Intumeszenz an gleichartigen Würfeln mit Kantenlänge 0,5 cm, die auf einem Drahtnetz liegend von oben 3 Min. mit der entleuchteten Flamme eines Erdgas-Bunsengrenners beaufschlagt wurden.

In allen Fällen verlöschten die Flammen an den Prüfkörpern unmittelbar nach Entfernung der Brennerflamme. Es hinterblieb ein nicht nachglühender Intumeszenzschäum.

Beispiel 14:

Es werden zu einer fließfähigen Formulierung gemischt:

5 25 Teile Kondensationsprodukt K; 20 Teile F 8; 10 Teile F 240; 0,5 Teile Z_3 , 10 Teile Z_1 ; 0,03 Teile Z_4 und diese Mischung mit einem aus der Polyurethan-Chemie gebräuchlichen Förder- und Mischaggregat mit Rührwerksmischkopf gemischt mit 30 Teilen Isocyanat C.

10

Das austretende Reaktionsgemisch wird in einen größeren Topf (2 Liter) gegeben, wo es zu einem porösen Intumescenzwerkstoff aushärtet, der ein Raumgewicht von ca. 170 kg/m^3 besitzt.

15

Weiterhin wird es in eine verschließbare Plattenform wie vorbeschrieben eingetragen, bis diese zu 80 % gefüllt ist; nach Verschließen der Form härtet das Reaktionsgemisch aus zu einer Platte mit einem Raumgewicht von ca. 550 kg/m^3 .

20

Weiterhin wird es in eine offene Plattenform eingetragen, in der sich mittig zwischen den Seitenwänden eine gelochte 0,8 mm starke Edelstahlplatte befindet, so daß diese vom erhärtenden und auftreibenden Reaktionsgemisch umschlossen wurde. Die entstehenden mittig durch gelochtes Stahlblech verstärkten Platten aus der Intumescenzmasse haben die Maße $1,5 \times 12 \times 120 \text{ cm}$.

25

Die Intumescenz des frei und in der geschlossenen Form hergestellten Materials wird bei Beflammung mit 3 beurteilt. Nachbrennen wird nicht beobachtet. In der Brennerflamme hat der gebildete Intumescenzschaum auch nach 90 Minuten Bestand. Es wird eine Keramisierung, d. h. Ausbildung eines anorganischen Schaumgerüstmaterials mit guter Eigenfestigkeit beobachtet.

35

5 Beispiel 15

Es werden folgende Mischungen hergestellt:

Mischung 1:

- 250 Teile Kondensationsprodukt K;
- 10 200 Teile F 25;
- 5 Teile Z_3 ;
- 90 Teile Z_1 ;
- 0,4 Teile Z_4 ;
- 3 Teile Z_5 .

15 Mischung 2:

- 300 Teile Isocyanat C;
- 100 Teile F 240;
- 100 Teile Ammoniumpolyphosphat;
- 20 1 Teil Z_3 .

Beide Mischungen werden maschinell bei 19°C miteinander verrührt und nach 20 Sek. Rührzeit in eine Plattenform wie bei Beispiel 1 - 14 gegeben.

- 25 Es wird eine Entformungszeit von 7 Minuten beobachtet, dann kann man der Form, die mit einem Trennmittel auf Wachsbasis behandelt wurde, die Platte aus Intumeszenzmaterial entnehmen. Sie hat ein Raumgewicht von ca. 450 kg/m³. Die Platte ist flexibel. Im Intumeszenztest wird eine Intumeszenz von 3 - 4 bei Beflammung gefunden.

- 30 Das Material brennt nicht nach. Bei mehrstündiger Beflammung mit der entleuchteten Flamme eines Bunsenbrenners wird der gebildete stabile Intumeszenzschaum nicht abgetragen, sondern es hinterbleibt nach allmählicher Oxydation des Karbonisierungsgerüsts ein fester weißer poröser Keramisierungskuchen, der die rückwärtigen Bereiche vor weiterem Flammzugriff schützt. Es findet keine Flammenerosion statt.
- 35

5 Patentansprüche

- 1) Bei Temperaturen über 100°C Wasser abspaltende Füll-
stoffe enthaltende, massive oder poröse Intumeszenz-
massen und Konstruktionselemente, erhältlich
- 10 durch Umsetzung von
- Polyisocyanaten mit
- 15 phosphorhaltigen Hydroxylverbindungen, insbesondere
- mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden phos-
phorhaltigen Kondensationsprodukten, erhältlich durch
Kondensation von gegebenenfalls OH-Gruppen enthalten-
den primären oder sekundären aliphatischen, aralipha-
tischen oder heterocyclischen Mono- und/oder Polyami-
nen, Carbonylverbindungen und Dialkylphosphiten, ge-
gebenenfalls unter anschließendem Oxalkylieren, und
gegebenenfalls
- 25 Cyanursäure und/oder Cyanursäurederivaten,
- in Gegenwart von oberhalb 100°C wasserabspaltenden
Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und
Zusatzstoffen,
- 30 dadurch gekennzeichnet, das als Wasser abspaltende
Füllstoffe solche verwendet werden, die mittlere
Korngrößen über 5µm besitzen, vorzugsweise 8 -50 µm,
und/oder BET-Oberflächen von weniger als 5 m²/g,
35 vorzugsweise 2 - 0,1 m²/g aufweisen.

- 5
- 2) Intumeszenzmassen gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoff Al-Hydroxid der genannten Korngrößen in Mengen von 0,3 bis 85 Gew.-% enthalten.
- 10
- 3) Intumeszenzmassen gemäß Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß sie neben Al-Hydroxid der genannten Korngrößen weitere Füllstoffe auf Carbonatbasis bei einer Füllstoffgesamtmenge von 0,3 -
- 15
- 85 Gew.% enthalten.
- 4) Konstruktionselemente für den vorbeugenden Brandschutz, hergestellt unter Mitverwendung der Intumeszenzmassen gemäß Anspruch 1 bis 3.
- 20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0217080

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 1045

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y, D	DE-A-3 302 416 (BAYER) * Anspruch 1; Seite 7, Zeilen 27,28; Seite 8, Zeilen 1-18; Seite 17, Zeilen 23-28; Seite 18, Zeilen 1-26 *	1, 4	C 09 K 21/12 C 08 G 18/38 C 08 G 18/50
X, Y D	DE-A-3 302 417 (BAYER) * Ansprüche 1,2,5,6; Seite 4, Zeilen 15,16; Seite 5, Zeilen 1-23; Seite 6, Zeilen 5-25; Seite 7, Zeilen 2-4; Seite 14, Zeilen 15-19; Seite 15, Zeilen 6-25 * -----	1, 3, 4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 K C 09 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-12-1986	Prüfer BOULON A.F.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			